



21 Aktenzeichen: 198 48 542.5-52  
22 Anmeldetag: 22. 10. 1998  
43 Offenlegungstag: 4. 5. 2000  
45 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 5. 7. 2001

61

DE 198 48 542 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:  
TRACE Biotech AG, 38124 Braunschweig, DE  
74 Vertreter:  
Eisenführ, Speiser & Partner, 28195 Bremen

12 Erfinder:  
Künnecke, Wolfgang, Dr., 38116 Braunschweig, DE;  
Hahisch, Detlef, 38302 Wolfenbüttel, DE; Penteridis,  
Georg, 38114 Braunschweig, DE; Beuse, Matthias,  
Dr., 30449 Hannover, DE

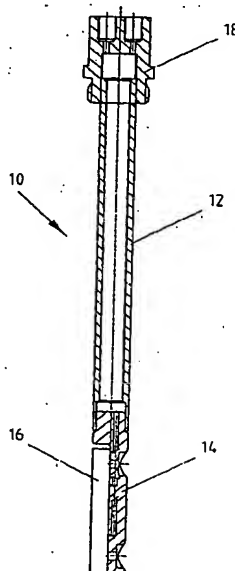
56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

DE 26 50 730 B1  
DE 31 26 648 A1  
DE-OS 23 10 264  
DE 297 01 652 U1  
EP 00 54 537 A1  
WO 97 08 533 A2  
WO 96 07 885 A1

54 Sonde für die Probenahme

57 Sonde (10) für die Probenahme eines in fluidem Medium befindlichen Analyten mit

- einer die Sonde (10) nach außen abschließenden, für den Analyten durchlässigen Membran,
- einer hinter der Membran gebildeten Durchflußzelle (140, 166, 167) und
- einem Sondenteil (14) mit wenigstens einer Zu- und einer Ableitung (146a, 146b) zu oder von dieser Durchflußzelle (140, 166, 167),
- einer Membranhalterung (160), die mit der Membran eine von dem Sondenteil (14) mit den Zu- und Ableitungen (146a, 146b) zur Durchflußzelle (140, 166, 167) abnehmbare austauschbare Einheit bildet, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran zwischen zwei Membrandichtungen (170) angeordnet ist und mit diesen eine Einheit bildet, wobei die Membrandichtungen (170) jeweils einen Durchlaß (174) zur Membranhalterung (160) oder zum Sondenteil (14) aufweisen, daß die Einheit aus Membran und Membrandichtungen (170) zwischen dem Sondenteil (14) und der Membranhalterung (160) angeordnet und durch die Membranhalterung (160) auswechselbar und dichtend an dem Sondenteil (14) befestigt ist, und daß die Membranhalterung (160) mit den Durchlässen (174) der Membrandichtungen (170) nur eine definierte beschränkte Fläche der Membran zur Durchflußzelle (140, 166, 167) hin freigibt.



10761924

10-12-04

BEST AVAILABLE COPY

DE 198 48 542 C 2

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Sonde für die Probenahme eines in fluidem Medium befindlichen Analyten mit einer die Sonde nach außen abschließenden, für den Analyten durchlässigen Membran, einer hinter der Membran gebildeten Durchflußzelle und wenigstens einer Zu- und einer Ableitung, die zu dieser Durchflußzelle hin bzw. von ihr weg führt.

In der Analytik ist es häufig gewünscht, daß in einem System eine bestimmte Komponente nachgewiesen oder überwacht werden soll und daß dies über eine Meßsonde geschieht. Hierfür sind entsprechend verschiedenster analytischer Möglichkeiten die unterschiedlichsten Sonden im Gebrauch. Beispielsweise sind Sonden bekannt, die Elektroden oder polarographische Meßaufnehmer enthalten und nach außen - d. h. zu dem zu analysierenden Medium hin - mit einer Membran abgeschirmt sind. Solche Sonden enthalten i. a. eine stationäre Flüssigkeit, wie einen Elektrolyten oder eine Pufferlösung. Ferner gibt es Sonden für die Messung im Durchflußverfahren, d. h. daß die zu analysierende Substanz (der Analyt) nach Durchtritt durch die Membran und Eintritt in die Sonde zu einem ggf. entfernt gelegenen Meßsystem transportiert und bei diesem Vorgang gemessen wird.

In der WO 97/08533 A2 ist eine Sonde beschrieben, bei der eine Vielzahl paralleler Zu- und Ableitungen in dem Sondenteil vorgesehen ist. Die sehr dünne und empfindliche Membran wird über das langgestreckte Sondenteil gezogen.

In der DE-OS 23 10 264 ist eine ähnliche Sonde beschrieben, bei der die Zu- und Ableitungen schraubenförmig gewandelt sind.

In der EP 0 054 537 A1 ist ein Sondenträger beschrieben, bei der die Membran direkt auf den Sondenträger aufgebracht ist. Die Anordnung ist so an dem Gehäuse angebracht, daß die Membran nicht einfach ausgewechselt werden kann. Zudem kann die Austauschfläche mit der Durchflußzelle nicht variiert werden.

In der WO 96/07885 A1 ist eine kreisförmige flache Sonde beschrieben, bei der eine Membran direkt auf eine Membranhalterung fest aufgeklebt ist, wobei zwischen der Membran und der Membranhalterung ein Verbindungskanal für eine Zu- und eine Ableitung vorgesehen ist. Die Sonde hat den Nachteil, daß die Membran nicht leicht auswechselbar und geklebt ist. Sie ist somit nicht unter den extremen Umgebungsbedingungen einsetzbar, da eine Klebeverbindung in dieser Form nicht sterildicht sein kann und sich bei Dampfsterilisierung auflösen würde. Weiterhin ist die Membran vollständig nach oben offen und bietet eine maximale Austauschfläche.

In der DE 26 50 730 B1 ist ein Tauchdialysator beschrieben, bei dem eine Membran direkt auf ein austauschbares Sondenteil aufgebracht ist, das eine Zu- und eine Ableitung aufweist. Die Membran ist so über den Kopf des Sondenteils gespannt, daß sie abnehmbar ist. Um eine gleichmäßigere Verteilung des Puffers unter der Membran zu gewährleisten, sind in dem Kopf des Sondenteils Rillen vorgesehen. Da die Membrane häufig sehr dünn und empfindlich sind, gestaltet sich das Auswechseln und Überstülpen der Membrane über den Kopf schwierig. Zudem ist die Austauschfläche zwischen dem außerhalb der Membran befindlichen fluiden Medium und dem durch die Rillen fließenden Medium relativ groß und unbestimmt.

In der DE 297 01 652 U1 ist eine Sonde beschrieben, bei der eine Membran auf ein Sondenteil gelegt und mit einer Membranhalterung nach außen gesichert wird. Die Membranhalterung hat eine definierte Öffnung, so daß ein fluides Medium durch die Öffnung zur Membran und von dieser zu einer Durchflußzelle gelangen kann. Die Austauschfläche

zwischen Membran und Durchflußzelle ist durch eine Bohrung bestimmt, die hinter der Membran in dem Sondenteil befindlich ist. Dadurch, daß die Membran zwischen Sondenteil und Membranhalterung eingeklemmt ist, gestaltet sich das Austauschen der Membran schwierig. Zudem ist die Austauschfläche durch das fixe Sondenteil bestimmt und kann nicht geändert werden.

Eine ähnliche Sonde ist in der DE 31 26 648 A1 beschrieben, bei der die Membran in die Öffnung einer auf die Sonde aufschraubbaren Membranhalterung eingebracht ist. Hierbei besteht das Problem, daß die Membranfläche nach außen durch die Bohrung in der Membranhalterung festgelegt ist, die gleichzeitig die Austauschfläche bestimmt.

Der hier betrachtete Sondentyp ist also für die Probenahme aus einem fluiden Medium geeignet, wobei der Analyt nach Eintritt in die Sonde in einen Akzeptor gelangt, der mittels Zu- und Ableitungen durch eine in der Sonde vorhandene Durchflußzelle geführt wird.

Aufgabe der Erfindung war es daher, eine Sonde zu schaffen, bei dem die Membran und die Membranhalterung einfach auswechselbar sind und bei der eine definierte Austauschfläche mit der Durchflußzelle unter Verwendung einer ansonsten gleichen Membran leicht verändert werden kann. Die Sonde sollte dabei unter extremen Analysebedingungen eingesetzt werden können, d. h. dampfsterilisierbar und sterildicht sein.

Diese Aufgabe wird durch eine Sonde mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst.

Die Membran ist zwischen zwei Membrandichtungen angeordnet und bildet mit diesen eine Einheit, wobei die Membrandichtungen jeweils einen Durchlaß zur Membranhalterung oder zum Sondenteil aufweisen. Die Einheit aus Membran und Membrandichtung ist zwischen der Membranhalterung und dem Sondenteil angeordnet und durch die Membranhalterung auswechselbar und dichtend an dem Sondenteil befestigt. Die Membranhalterung gibt mit den Durchlässen der Membrandichtungen nur eine definierte beschränkte Fläche der Membran zur Durchflußzelle hin frei.

Die Membranhalterung definiert somit die Austauschfläche mit der Durchflußzelle. Die Membranhalterung ist dabei vor der Membran und dem Sondenteil angeordnet und klemmt die Membran dichtend und auswechselbar an dem Sondenteil.

Im Unterschied zu dem Stand der Technik ist die Membran als dichtende austauschbare Einheit durch die Membranhalterung an dem Sondenteil angebracht und die Bohrung der Membranhalterung wird als definierte Austauschfläche verwendet.

Ein weiterer Unterschied besteht darin, daß die Membran fest zwischen den Membrandichtungen angebracht ist, so daß die häufig dünne und empfindliche Membran zusammen mit den Membrandichtungen ausgetauscht werden kann, wobei diese Einheit und die Membranhalterungen entsprechend der gewünschten Austauschfläche ausgewählt werden kann. Es können somit erstmalig Sets von Membran und Membranhalterungen bereitgestellt werden.

Die Messung kann mittels verschiedener Meßverfahren erfolgen. Wird die Messung außerhalb der Sonde durchgeführt, so wird durch die Zuleitung(en) ein Akzeptorstrom in die mit der Membran nach außen abgeschlossene Durchflußzelle hineingeleitet und anschließend durch die Ableitung(en) wieder aus der Sonde heraus und der Messung zugeführt. Der Akzeptorstrom kann kontinuierlich durch die Sonde geleitet werden. Es ist möglich, den Akzeptorstrom anzuhalten, damit eine definierte Anreicherung des durch die Membran diffundierenden Analyten im Akzeptor stattfinden kann. Die Steuerung des Akzeptorstroms erfolgt jedoch ebenfalls von außerhalb der Sonde und wird daher hier

nicht näher beschrieben.

Ein wesentliches Merkmal der Sonde besteht darin, daß die Membran mit einer gesonderten Membranhalterung verbunden ist.

Die Schaffung einer Einheit aus Membran und Membranhalterung bringt mehrere Vorteile mit sich. Zunächst ermöglicht die Einheit aus Membran und Membranhalterung ein einfaches Auswechseln der Membran durch eine andere mit einer entsprechenden Halterung verbundene Membran. Auf diese Weise können verbrauchte Membranen leicht gewechselt werden und es können für unterschiedliche Meßverfahren und/oder Analyten jeweils wechselweise unterschiedliche Membranen in die Sonde eingesetzt werden. Dadurch, daß die Membran mit der Halterung fest verbunden ist, ist der Austausch der häufig dünnen und empfindlichen Membran leichter handhabbar. Die Membran kann beispielsweise mit der Halterung verklebt sein, oder sie kann mit geeigneten Befestigungsmitteln an der Halterung befestigt sein.

Ein weiteres wesentliches Merkmal der Sonde besteht darin, daß die Membranhalterung nur eine definierte Fläche der Membran (oberhalb der Durchflußzelle) als Austauschfläche freigibt, d. h. eine Brille bildet, durch die der Analyt von außen in die Durchflußzelle gelangen kann. Für die Messung und Auswertung des Analyten ist es wesentlich, daß die Austauschfläche zwischen dem den Analyten ursprünglich enthaltenden fluiden Medium und dem in der Durchflußzelle befindlichen Akzeptor genau bestimmbar ist, und daß man auf diese Austauschfläche ggf. Einfluß nehmen kann.

Die Membranhalterung ist daher so ausgebildet, daß eine definierte Fläche der über der Durchflußzelle befindlichen und diese abschließenden Membran freigegeben wird, durch die der Analyt durchtreten kann. Es ist daher möglich, für verschiedene Messungen verschiedene Einheiten aus Membran und Membranhalterung vorzuhalten, bei denen die Membranhalterung jeweils unterschiedliche Flächen der ansonsten gleichen Membran freigibt.

In Weiterbildung der Sonde ist vorgesehen, daß die Durchflußzelle innerhalb der Sonde längs der Membran eine langgestreckte Form besitzt. Die langgestreckte Form ist eine für eine Durchflußmessung besonders günstige Geometrie, da so eine Pfropfströmung mit möglichst gleichmäßigen Akzeptorverweilzeiten erreicht werden kann. Außerdem ist es sinnvoll, den Akzeptor hinter der Membran in dünner Schichtdicke zu halten.

Die Zu- und Ableitungen können vorteilhaft an den Stirnseiten der langgestreckten Durchflußzelle angeordnet sein.

In vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung bestehen die Zu- und Ableitungen aus Kapillaren, zwischen denen die (vorzugsweise langgestreckte, kanalförmige) Durchflußzelle angeordnet ist.

Weiterhin ist es vorteilhaft, daß die Sonde im ganzen stabförmig ist, wobei die Durchflußzelle und die Einheit aus Membran und Membranhalterung an dem einen Ende des Stabes angeordnet sind und die Zu- und Ableitungen zu Anschlüssen an dem anderen Ende des Stabes führen. In Abhängigkeit von der gewählten Länge dieses Stabes kann die Probenahme – die am unteren Ende des Stabes durch Durchtritt des Analyten in die Durchflußzelle erfolgt – an der gewünschten Stelle innerhalb des zu untersuchenden Systems durchgeführt werden. Die Sonde kann daher sowohl kompakt als auch lang ausgeführt sein. Der Unterschied besteht hierbei im wesentlichen nur in der Länge der Zu- und Ableitungen und der Länge des Sondenkörpers.

Die Einheit aus Membran und Membranhalterung kann beispielsweise mit der Sonde verschraubt sein. Andere Kupplungsmöglichkeiten sind jedoch möglich.

Im folgenden wird die Sonde anhand eines in der Zeich-

nung gezeigten Ausführungsbeispiels näher erläutert.

In der Zeichnung zeigt:

Fig. 1 die Sonde im ganzen;

Fig. 2 eine Membranhalterung für das in Fig. 1 gezeigte Ausführungsbeispiel der Sonde in verschiedenen Schnittansichten a), b), c);

Fig. 3 eine Membrandichtung mit schlitzförmiger Durchtrittsöffnung für dasselbe Ausführungsbeispiel;

Fig. 4 den sich an die Membran anschließenden Teil der Sonde des in Fig. 1 gezeigten Ausführungsbeispiels, ohne die Membran und die Membranhalterung, in verschiedenen Schnittansichten a), b), c);

Fig. 5 einen Sondenhut für das gezeigte Ausführungsbeispiel der Sonde mit Anschlüssen für die Zu- und Ableitung, in verschiedenen Schnittansichten a) und b);

Fig. 6 Beispiele für zwei verschiedene Einsatzmöglichkeiten der Sonde.

Fig. 1 zeigt die im ganzen mit 10 bezeichnete Sonde in einem Längsschnitt senkrecht zu der Ebene, in der die Membran verläuft. Das gezeigte Ausführungsbeispiel der Sonde 10 besteht aus einem Tauchrohr 12, einem eine Ausnehmung für die Einheit aus Membran und Membranhalterung aufweisenden Sondenteil 14, der näher in Fig. 4 gezeigt ist, der schematisch dargestellten Einheit 16 aus Membran und Membranhalterung, die näher in Fig. 2 dargestellt ist, sowie dem in Fig. 5 gezeigten Anschlußhut 18. Die Einzelheiten dieses Ausführungsbeispiels der Sonde werden im folgenden anhand der Fig. 2 bis 5 genauer beschrieben.

Fig. 2 zeigt die Membranhalterung 160 in einer quer zur nicht dargestellten Membran verlaufenden Schnittansicht a), einer Ansicht b) in Richtung des in Fig. 2a) gezeigten Pfeils R und einer Querschnittsansicht c), gesehen in Richtung der Pfeile A-A' aus Fig. 2a). Auf der einen Seite der Membranhalterung 160, die in Einbauposition flach an das Sondenteil 14 anliegt, ist eine Vertiefung 162 eingelassen, in die die Membran und zusätzliche Dichtungen eingelegt werden können. Die Bohrungen 164 dienen zum Befestigen der Membranhalterung 160 an dem in Fig. 1 und 4 dargestellten Sondenteil 14. Von der gegenüberliegenden Seite ist in die Membranhalterung 160 eine Ausnehmung 166 eingefräst, deren Bodenbereich hier mit 167 bezeichnet ist. In der Mitte der Ausnehmung 166 befindet sich – in seiner Anordnung etwa übereinstimmend mit dem Bodenbereich 167 – ein Durchlaß 168. Durch die Ausnehmung 166 und den Durchlaß 168 wird in der Membranhalterung 160 eine Brille gebildet, die nur eine definierte Fläche der in die Vertiefung 162 eingelegten Membran freigibt.

Fig. 3 zeigt eine Membrandichtung 170, wie sie zur Abdichtung der Membran gegen das Sondenteil 14 einerseits und die Membranhalterung 160 andererseits in die Vertiefung 162 der Membranhalterung 160 eingelegt wird. Die Membrandichtung 170 zeigt zwei kreisrunde Durchlässe 172, durch die in Einbauposition die Schrauben zur Befestigung der Einheit 16 an dem Sondenteil 14 führen, und einen länglichen Durchlaß 174, der sich mit dem Durchlaß 168 in der Membranhalterung deckt. Zum Abdichten einer dünnen Membran, die z. B. aus einem Dialysefilm bestehen kann, in der Sonde ist bei dem hier dargestellten Ausführungsbeispiel vorgesehen, daß die Membran in Form eines der Flächen der Vertiefung 162 entsprechenden Rechtecks zwischen zwei der in Fig. 3 gezeigten Membrandichtungen 170 gebracht und diese Sandwichstruktur dann in die Vertiefung 162 eingelegt wird. Die Dichtung 170 kann beispielsweise aus Silikon bestehen. In der Einbauposition dichten die beiden Membrandichtungen 170 die Membran gegen die Membranhalterung 160 einerseits und das Sondenteil 14 andererseits ab. Dabei bildet der Durchlaß 174 in der zur Membranhalterung hin gelegenen Membrandichtung 170 zusammen

dem Durchlaß 168 in der Membranhalterung 160 eine Brille, die nur eine bestimmte Fläche der Membran zu dem zu untersuchenden Medium hin freigibt. Auf der anderen Seite bildet der Durchlaß 174 der angrenzend an den Sondenteil 14 gelegenen Membrandichtung 170 gemeinsam mit der Membran und dem Sondenkörper eine langgestreckte Durchflußzelle, die im Zusammenschau mit Fig. 4 zu erkennen ist.

Fig. 4 zeigt den die Einheit 16 aus Membran und Membranhalterung aufnehmenden Sondenteil 14 in einem Längsschnitt a) senkrecht zur Membranebene, einer Draufsicht b) auf die der Membran gegenüberliegende Fläche 140 des Sondenteils 14 und eine Schnittansicht c), gesehen entlang der Pfeile A-A in Fig. 4a).

Fig. 4a) läßt zwei Bohrungen 142 erkennen, durch die zwei Schrauben geführt werden, mit denen die in Fig. 2 gezeigte Membranhalterung 160 gemeinsam mit der Membran und zwei der in Fig. 3 gezeigten Membrandichtungen als eine zusammengefaßte Einheit 16 mit der Sonde 10 bzw. dem Sondenteil 14 verbunden werden. Die Einheit 16 wird dabei in die in dem Sondenteil 14 gebildete Aussparung 144 eingepaßt. Die Zu- und Ableitungen 146a, 146b führen – wie insbesondere auch aus Fig. 4b) zu erkennen – in diesem Ausführungsbeispiel am Ende offen aus der der Membran gegenüberliegenden Fläche 140 heraus, da die Durchflußzelle hier in die in Fig. 3 dargestellte Membrandichtung 170 eingelassen ist und durch die Membran und die Fläche 140 begrenzt durch den Dichtungsdurchlaß 174 gebildet wird. Das Akzeptormedium strömt während einer Messung durch die Zuleitung 146a oder b in die Sonde ein, dann durch die in Fig. 4b vor der Zeichnungsebene liegende Durchflußzelle und durch die Ableitung 146b oder a wieder aus der Sonde heraus.

Die Anschlüsse für die Zu- und Ableitung 146a, 146b sind in Fig. 5 gezeigt und befinden sich in dem Sondenhut 18 als Anschlußleitungen 148a und 148b. Oberhalb des Sondenhuts sind an den Anschlußleitungen 148a und 148b Fittings zur Übernahme und Übergabe des Akzeptors, z. B. an die Meßeinheit, vorgesehen.

Fig. 6 schließlich zeigt zwei verschiedene Ausführungsbeispiele der Sonde in Einbauposition in einem Reaktor 200, und zwar einmal eine kompakte Sonde 10a und zum zweiten eine Sonde 10b mit einem langen Tauchrohr 12 (gleiche Bauteile sind mit gleichen Bezugszeichen bezeichnet). Die Sonde kann den verschiedensten Einbausituationen und -erfordernissen angepaßt werden.

#### Patentansprüche

1. Sonde (10) für die Probenahme eines in fluidem Medium befindlichen Analyten mit

- einer die Sonde (10) nach außen abschließenden, für den Analyten durchlässigen Membran,
- einer hinter der Membran gebildeten Durchflußzelle (140, 166, 167) und
- einem Sondenteil (14) mit wenigstens einer Zu- und einer Ableitung (146a, 146b) zu oder von dieser Durchflußzelle (140, 166, 167),
- einer Membranhalterung (160), die mit der Membran eine von dem Sondenteil (14) mit den Zu- und Ableitungen (146a, 146b) zur Durchflußzelle (140, 166, 167) abnehmbare austauschbare Einheit bildet,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Membran zwischen zwei Membrandichtungen (170) angeordnet ist und mit diesen eine Einheit bildet, wobei die Membrandichtungen (170) jeweils einen Durchlaß (174) zur Membranhalterung (160) oder zum

Sondenteil (14) aufweisen, daß die Einheit aus Membran und Membrandichtungen (170) zwischen dem Sondenteil (14) und der Membranhalterung (160) angeordnet und durch die Membranhalterung (160) auswechselbar und dichtend an dem Sondenteil (14) befestigt ist, und daß die Membranhalterung (160) mit den Durchlässen (174) der Membrandichtungen (170) nur eine definierte beschränkte Fläche der Membran zur Durchflußzelle (140, 166, 167) hin freigibt.

2. Sonde (10) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Durchflußzelle (140, 166, 167) längs der Membran eine langgestreckte Form besitzt.

3. Sonde (10) nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zu- und Ableitung (146a, 146b) an den Stirnseiten der langgestreckten Durchflußzelle (140, 166, 167) angeordnet sind.

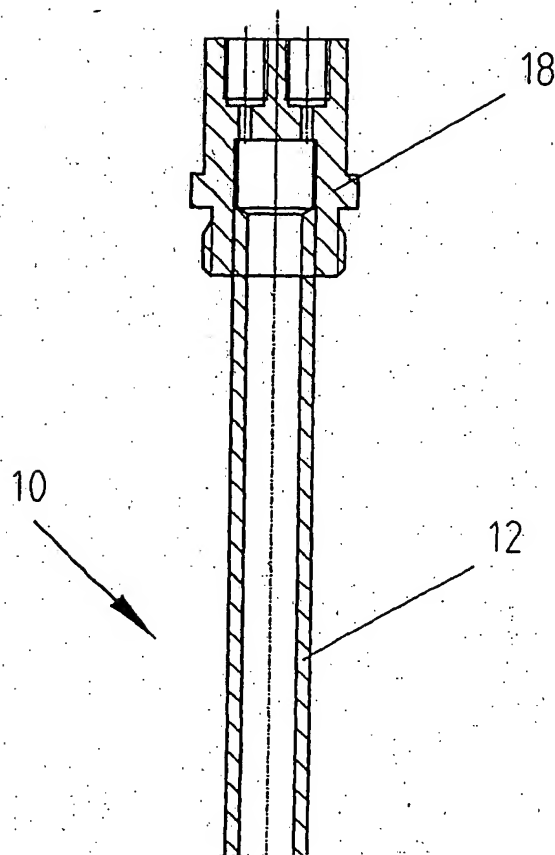
4. Sonde (10) nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Sonde (10) stabförmig ausgebildet ist, wobei die Durchflußzelle (140, 166, 167) und eine Einheit (16) aus Membran und Membranhalterung (160) an einem Ende eines Stabes (12) angeordnet sind und die Zu- und Ableitung (146a, 146b) zu Anschlüssen (148a, 148b) am anderen Ende des Stabes (12) führen.

5. Sonde (10) nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Einheit aus Membran und Membranhalterung (160) mit der Sonde (10) verschraubt ist.

---

Hierzu 6 Seite(n) Zeichnungen

---



Sonde zur Probenahme

Durchfluß Zelle 140, 166, 167

Sondenke 14

146a Zuleitung  
146b Ableitung

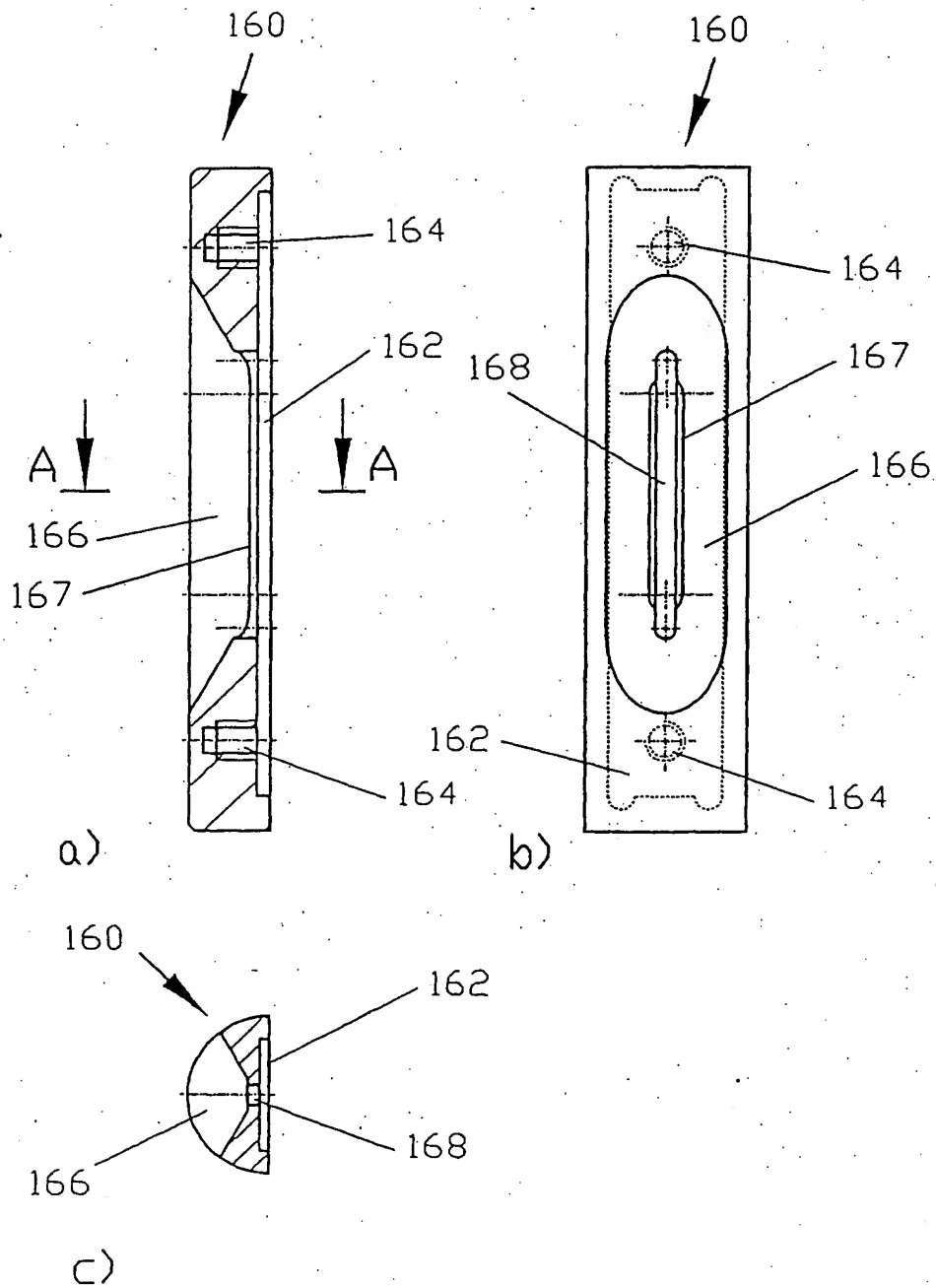
170 Membrandichtung

(-) Messwert

(+)



Fig. 1



Schnitt: A-A

Fig.2

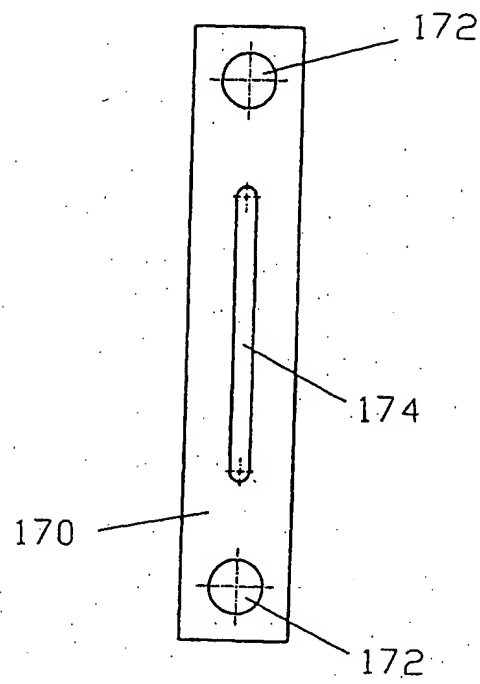
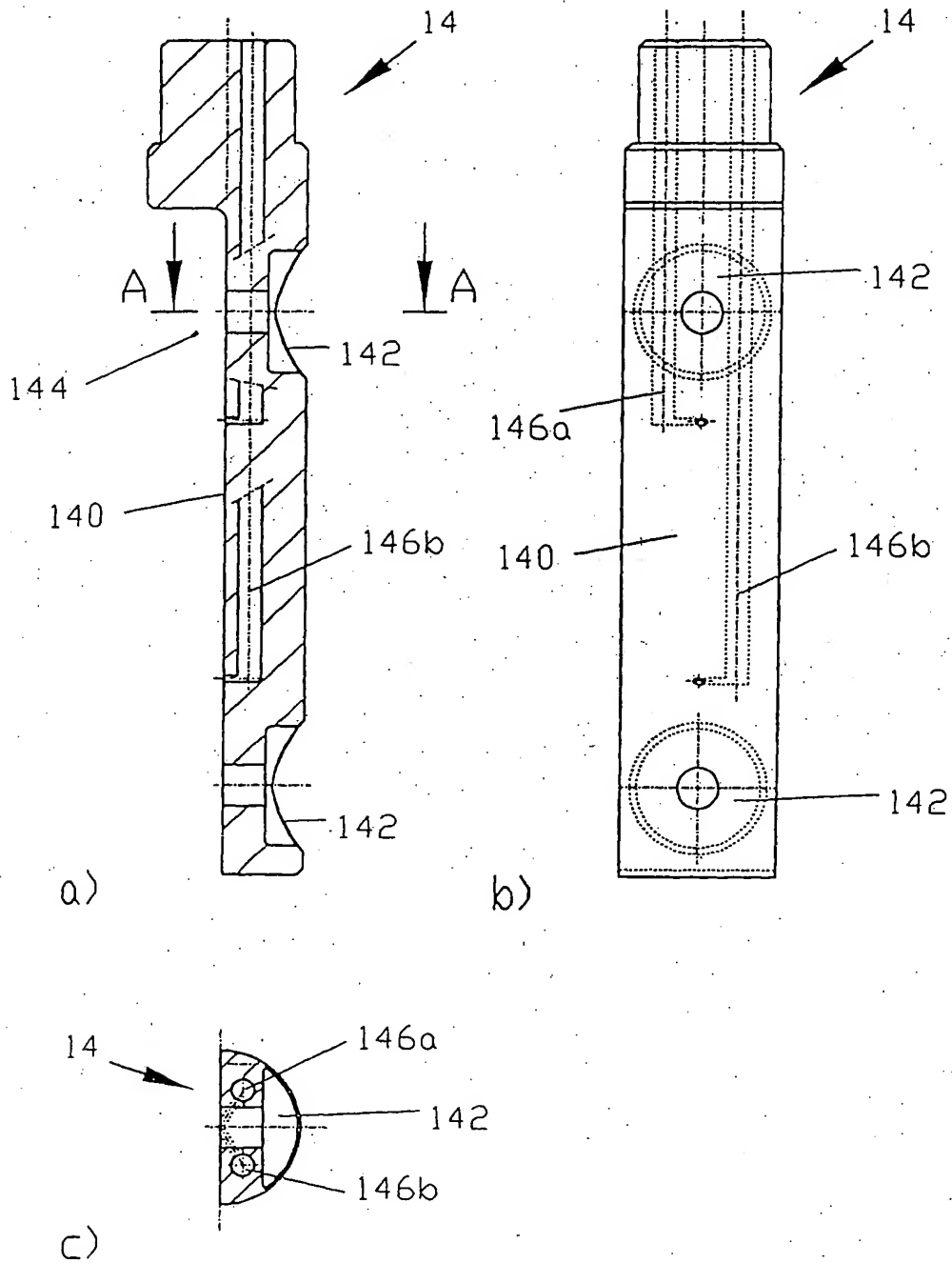


Fig.3



Schnitt: A-A

Fig.4

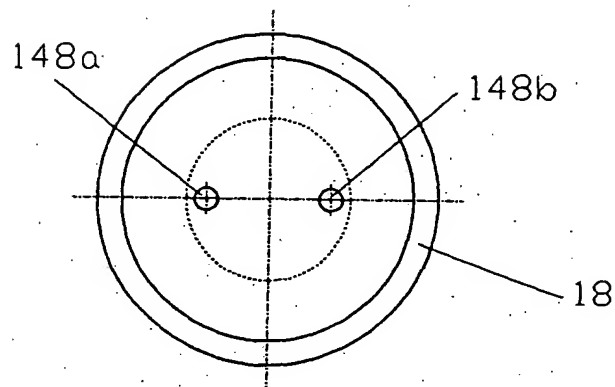
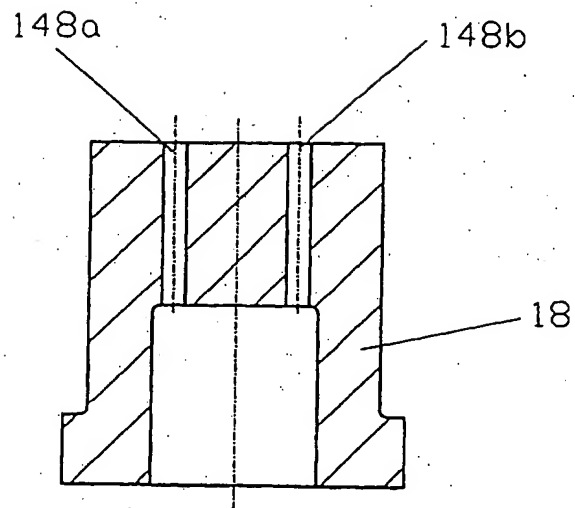


Fig.5

# Konstruktion Reaktorbau

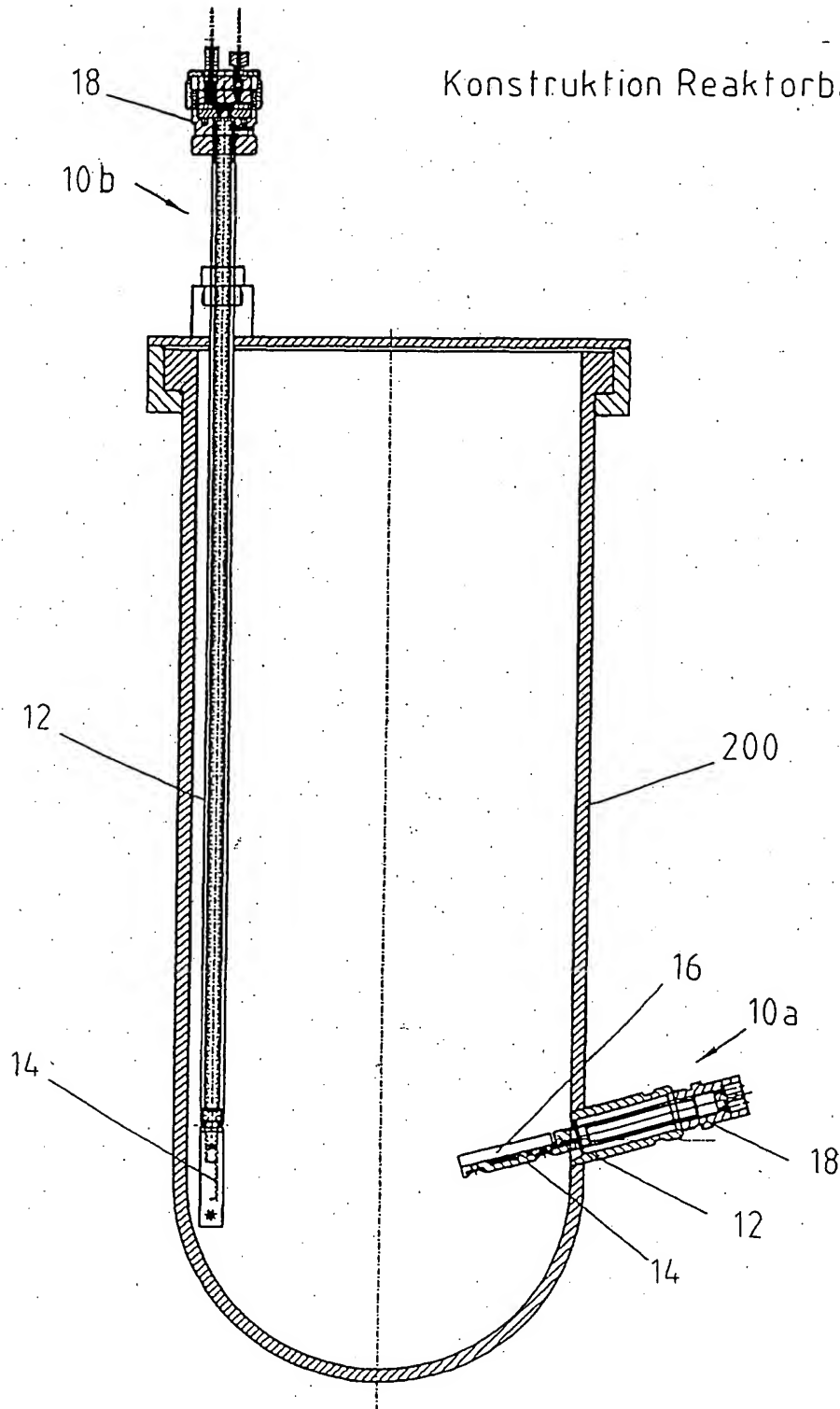


Fig.6

BEST AVAILABLE COPY